

FUNDAMENTOS DE *Química* Analítica

Tradução da 8ª edição norte-americana

Skoog • West • Holler • Crouch



SUMÁRIO RESUMIDO

Capítulo 1 A Natureza da Química Analítica 1

PARTE I Ferramentas da Química Analítica 15

Capítulo 2 Produtos Químicos, Equipamentos e Operações Unitárias em Química Analítica 18

Capítulo 3 Utilização de Planilhas de Cálculo em Química Analítica 49

Capítulo 4 Cálculos Empregados na Química Analítica 64

Capítulo 5 Erros em Análises Químicas 83

Capítulo 6 Erros Aleatórios em Análises Químicas 98

Capítulo 7 Tratamento e Avaliação Estatística de Dados 132

Capítulo 8 Amostragem, Padronização e Calibração 163

PARTE II Equilíbrios Químicos 211

Capítulo 9 Soluções Aquosas e Equilíbrios Químicos 214

Capítulo 10 O Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos 252

Capítulo 11 Resolução de Problemas de Equilíbrio de Sistemas Complexos 266

PARTE III Métodos Clássicos de Análise 295

Capítulo 12 Métodos Gravimétricos de Análise 298

Capítulo 13 Métodos Titulométricos; Titulometria de Precipitação 321

Capítulo 14 Princípios das Titulações de Neutralização 350

Capítulo 15 Curvas de Titulação para Sistemas Ácido/Base Complexos 375

Capítulo 16 Aplicações das Titulações de Neutralização 406

Capítulo 17 Reações e Titulações de Complexação 427

PARTE IV Métodos Eletroquímicos 461

Capítulo 18 Introdução à Eletroquímica 464

Capítulo 19 Aplicações dos Potenciais Padrão de Eletrodo 493

Capítulo 20 Aplicações das Titulações de Oxidação-Redução 527

Capítulo 21 Potenciometria 553

Capítulo 22 Eletrólise Completa: Eletrogravimetria e Coulometria 596

Capítulo 23 Voltametria 627

PARTE V Análise Espectroquímica 667

Capítulo 24 Introdução aos Métodos Espectroquímicos 670

Capítulo 25 Instrumentos para a Espectrometria Óptica 704

Capítulo 26 Espectrometria de Absorção Molecular 743

Capítulo 27 Espectroscopia de Fluorescência Molecular 782

Capítulo 28 Espectroscopia Atômica 796

PARTE VI Cinética e Separações 831**Capítulo 29** Métodos Cinéticos de Análise 834**Capítulo 30** Introdução às Separações Analíticas 862**Capítulo 31** Cromatografia Gasosa 899**Capítulo 32** Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 924**Capítulo 33** Outros Métodos de Separação 946**PARTE VII** Aspectos Práticos da Análise Química 969**Capítulo 34** Análise de Amostras Reais 972**Capítulo 35** Preparação de Amostras para Análise 982**Capítulo 36** Decomposição e Dissolução da Amostra 989*Glossário G-1***Apêndice 1** A Literatura em Química Analítica A-1**Apêndice 2** Constantes dos Produtos de Solubilidade a 25°C A-6**Apêndice 3** Constantes de Dissociação de Ácidos a 25°C A-8**Apêndice 4** Constantes de Formação a 25°C A-10**Apêndice 5** Potenciais de Eletrodo Padrão e Formais A-12**Apêndice 6** Uso de Números Exponenciais e Logaritmos A-15**Apêndice 7** Cálculos Volumétricos Usando Normalidade e
Peso Equivalente A-19**Apêndice 8** Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções
Padrão de Alguns Elementos Comuns A-26**Apêndice 9** Derivação das Equações de Propagação de Erros A-28*Respostas à Questões e aos Problemas Seleccionados A-33**Índice I-1*

SUMÁRIO

Prefácio xiii

Agradecimentos xvii

Capítulo 1 A Natureza da Química Analítica 1

1A O Papel da Química Analítica 2

1B Métodos Analíticos Quantitativos 4

1C Uma Análise Quantitativa Típica 4

1D Um Papel Integrado da Análise Química: Sistemas Controlados por Realimentação 8

Destaque 1-1 Morte de Cervos: Um Estudo de Caso Ilustrando o Uso da Química Analítica na Solução de um Problema em Toxicologia 9

PARTE I Ferramentas da Química Analítica 15

Uma conversa com Richard N. Zare 16

Capítulo 2 Produtos Químicos, Equipamentos e Operações Unitárias em Química Analítica 18

2A Seleção e Manuseio de Reagentes e Produtos Químicos 19

2B Limpeza e Marcação de Materiais de Laboratório 20

2C Evaporação de Líquidos 20

2D Medida de Massa 21

2E Equipamentos e Manipulações Associados à Pesagem 28

2F Filtração e Ignição de Sólidos 30

2G Medida de Volume 36

2H Calibração do Material de Vidro Volumétrico 44

2I O Caderno de Laboratório 46

2J Segurança no Laboratório 48

Capítulo 3 Utilização de Planilhas de Cálculo em Química Analítica 49

3A Manutenção de Registros e Realização de Cálculos: Exercício com Planilha Eletrônica 1 50

3B Cálculo da Massa Molar Usando o Excel: Exercício com Planilha Eletrônica 2 54

Capítulo 4 Cálculos Empregados na Química Analítica 64

4A Algumas Unidades Importantes 64

Destaque 4-1 Unidade de Massa Atômica e o Mol 66

Destaque 4-2 O Método da Análise Dimensional para o Exemplo 4-2 68

4B Soluções e Suas Concentrações 68

4C Estequiometria Química 76

Capítulo 5 Erros em Análises Químicas 83

5A Alguns Termos Importantes 84

5B Erros Sistemáticos 88

Capítulo 6 Erros Aleatórios em Análises Químicas 98

6A A Natureza dos Erros Aleatórios 98

Destaque 6-1 Jogando Moedas: Uma Atividade para Ilustrar uma Distribuição Normal 102

6B Tratamento Estatístico de Erros Aleatórios 103

Destaque 6-2 Cálculo da Área sob uma Curva Gaussiana 106

Destaque 6-3 O Significado de Número de Graus de Liberdade 109

Destaque 6-4 Equação para Cálculo do Desvio Padrão Combinado 115

6C Desvio Padrão de Resultados Calculados 118

6D Apresentação de Resultados Calculados 123

Capítulo 7 Tratamento e Avaliação Estatística de Dados 132

7A Intervalos de Confiança 133

Destaque 7-1 Bafômetros 137

7B Ferramentas Estatísticas para o Teste de Hipóteses 138

7C Análise de Variância 148

7D Detecção de Erros Grosseiros 155

Capítulo 8 Amostragem, Padronização e Calibração 163

8A Amostras e Métodos Analíticos 163

8B Amostragem e Manuseio da Amostra 166

Destaque 8-1 “Lab-on-a-chip” 178

8C Padronização e Calibração 179

Destaque 8-2 Um Método Comparativo para Aflatoxinas 179

Destaque 8-3 Calibração Multivariada 194

8D Figuras de Mérito para Métodos Analíticos 199

PARTE II Equilíbrios Químicos 211

Uma conversa com Sylvia Daunert 212

Capítulo 9 Soluções Aquosas e Equilíbrios Químicos 214

9A A Composição Química de Soluções Aquosas 214

9B Equilíbrio Químico 219

| | | | | |
|--|---|----------------------|--|-----|
| Destaque 9-1 Constantes de Formação Parciais e Globais para Íons Complexos | 222 | 13D | Titulometria Gravimétrica | 333 |
| Destaque 9-2 Por que $[H_2O]$ Não Aparece na Expressão de Constante de Equilíbrio para Soluções Aquosas | 223 | 13E | Curvas de Titulação nos Métodos Titulométricos | 334 |
| Destaque 9-3 Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados | 230 | 13F | Titulometria de Precipitação | 336 |
| Destaque 9-4 O Método das Aproximações Sucessivas | 234 | Destaque 13-3 | Cálculo da Concentração da Solução Indicadora | 343 |
| 9C | Soluções Tampão | | | 236 |
| Destaque 9-5 A Equação de Henderson-Hasselbach | 238 | Capítulo 14 | Princípios das Titulações de Neutralização | 350 |
| Destaque 9-6 Chuva Ácida e a Capacidade Tamponante de Lagos | 244 | 14A | Soluções e Indicadores para Titulações Ácido/Base | 350 |
| Capítulo 10 | O Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos | 14B | Titulações de Ácidos e Bases Fortes | 354 |
| 10A | O Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos | Destaque 14-1 | Uso da Equação de Balanço de Cargas para Construir as Curvas de Titulação | 356 |
| 10B | Coeficientes de Atividade | Destaque 14-2 | Quanto Alargamos Significativos Devem Ser Mantidos nos Cálculos das Curvas de Titulação? | 359 |
| Destaque 10-1 | Coeficientes de Atividade Médios | 14C | Curvas de Titulação para Ácidos Fracos | 359 |
| | | Destaque 14-3 | Determinando a Constante de Dissociação para Ácidos e Bases Fracos | 362 |
| | | 14D | Curvas de Titulações para Bases Fracas | 363 |
| Capítulo 11 | Resolução de Problemas de Equilíbrio de Sistemas Complexos | Destaque 14-4 | Determinação de Valores de pK para os Aminoácidos | 365 |
| 11A | Método Sistemático para Resolução de Problemas de Múltiplos Equilíbrios | 14E | A Composição das Soluções Durante as Titulações Ácido/Base | 367 |
| 11B | Cálculo de Solubilidade pelo Método Sistemático | Destaque 14-5 | Localizando os Pontos Finais de Titulação a Partir de Medidas de pH | 368 |
| Destaque 11-1 | Expressões Algébricas Necessárias para se Calcular a Solubilidade do CaC_2O_4 em Água | Capítulo 15 | Curvas de Titulação para Sistemas Ácido/Base Complexos | 375 |
| 11C | Separação de Íons pelo Controle da Concentração do Agente Precipitante | 15A | Misturas de Ácidos Fortes e Fracos ou Bases Fortes e Fracas | 375 |
| Destaque 11-2 | Imunoensaio: Equilíbrios na Determinação Específica de Drogas | 15B | Ácidos e Bases Polifuncionais | 379 |
| | | 15C | Soluções Tampão Envolvendo Ácidos Polipróticos | 381 |
| | | 15D | Cálculo de pH de Soluções de NaHA | 383 |
| PARTE III | Métodos Clássicos de Análise | 15E | Curvas de Titulação para Ácidos Polifuncionais | 386 |
| | | Destaque 15-1 | A Dissociação do Ácido Sulfúrico | 394 |
| Uma conversa com Larry R. Faulkner | 296 | 15F | Curvas de Titulação para as Bases Polifuncionais | 395 |
| Capítulo 12 | Métodos Gravimétricos de Análise | 15G | Curvas de Titulação para Espécies Anfipróticas | 396 |
| 12A | Gravimetria por Precipitação | Destaque 15-2 | Comportamento Ácido/Base de Aminoácidos | 396 |
| Destaque 12-1 | Área Superficial Específica de Colóides | 15H | A Composição de Soluções de um Ácido Poliprótico em Função do pH | 398 |
| 12B | Cálculo dos Resultados a partir de Dados Gravimétricos | Destaque 15-3 | Uma Expressão Geral para os Valores Alfa | 399 |
| 12C | Aplicações dos Métodos Gravimétricos | Destaque 15-4 | Diagramas Logarítmicos de Concentração | 400 |
| Capítulo 13 | Métodos Titulométricos; Titulometria de Precipitação | Capítulo 16 | Aplicações das Titulações de Neutralização | 406 |
| 13A | Alguns Termos Usados em Titulometria Volumétrica | 16A | Reagentes para Titulações de Neutralização | 407 |
| 13B | Soluções Padrão | | | |
| 13C | Cálculos Volumétricos | | | |
| Destaque 13-1 | Outra Abordagem para o Exemplo 13-6(a) | | | |
| Destaque 13-2 | Arredondamento das Respostas do Exemplo 13-7 | | | |

16B Aplicações Típicas das Titulações de Neutralização 412

Destaque 16-1 Determinação de Proteína Total em Soro Sanguíneo 413

Destaque 16-2 Outros Métodos de Determinação de Nitrogênio Orgânico 414

Destaque 16-3 Pesos Equivalentes de Ácidos e Bases 419

Capítulo 17 Reações e Titulações de Complexação 427

17A Formação de Complexos 428

Destaque 17-1 Cálculo de Valores Alfa para Complexos de Metais 430

17B Titulações com Agentes Complexantes Inorgânicos 432

Destaque 17-2 Determinação de Cianeto de Hidrogênio em Efluentes de Fábricas de Acrilonitrila 434

17C Agentes Complexantes Orgânicos 434

17D Titulações com Ácidos Aminocarboxílicos 435

Destaque 17-3 Espécies Presentes em uma Solução de EDTA 437

Destaque 17-4 O EDTA como Conservante 439

Destaque 17-5 Curvas de Titulação com EDTA na Presença de um Agente Complexante 448

Destaque 17-6 Como os Agentes Mascaramentos e Desmascaramentos Podem Ser Utilizados para Aumentar a Seletividade das Titulações com EDTA 455

Destaque 17-7 Kits de Testes para Dureza da Água 457

PARTE IV Métodos Eletroquímicos 461

Uma conversa com Allen J. Bard 462

Capítulo 18 Introdução à Eletroquímica 464

18A A Caracterização de Reações de Oxidação-Redução 464

Destaque 18-1 Balanceamento de Equações Redox 465

18B Células Eletroquímicas 468

Destaque 18-2 A Célula Gravitacional de Daniel 470

18C Potenciais de Eletrodo 472

Destaque 18-3 Por Que Não Podemos Medir os Potenciais Absolutos de Eletrodo 476

Destaque 18-4 Convenções de Sinais na Literatura Antiga 484

Destaque 18-5 Por Que Existem Dois Potenciais de Eletrodo para o Br_2 na Tabela 18-1? 486

Capítulo 19 Aplicações dos Potenciais Padrão de Eletrodo 493

19A Cálculos de Potenciais de Células Eletroquímicas 493

19B Determinação Experimental de Potenciais Padrão 500

19C Cálculos de Constantes de Equilíbrio Redox 501

Destaque 19-1 Sistemas Redox Biológicos 501

Destaque 19-2 Uma Expressão Geral para os Cálculos de Constantes de Equilíbrio a partir de Potenciais Padrão 505

19D Construção de Curvas de Titulação Redox 507

Destaque 19-3 Estratégia da Equação-Mestre Inversa para as Curvas de Titulação Redox 515

19E Indicadores de Oxidação-Redução 518

Destaque 19-4 Velocidades de Reações e Potenciais de Eletrodo 519

19F Pontos Finais Potenciométricos 521

Capítulo 20 Aplicações das Titulações de Oxidação-Redução 527

20A Reagentes Oxidantes e Redutores Auxiliares 527

20B Aplicações de Agentes Redutores Padrão 529

20C Aplicações de Agentes Oxidantes Padrão 532

Destaque 20-1 Determinação de Espécies de Cromo em Amostras de Água 535

Destaque 20-2 Antioxidantes 538

Capítulo 21 Potenciometria 553

21A Princípios Gerais 554

21B Eletrodos de Referência 555

21C Potenciais de Junção Líquida 557

21D Eletrodos Indicadores 558

Destaque 21-1 Um Eletrodo Íons-Seletivo de Membrana Líquida de Fácil Construção 570

Destaque 21-2 A Estrutura e o Desempenho de Transistores de Efeito de Campo Íons-Seletivos 572

Destaque 21-3 Teste de Beira de Leito: Gases e Eletrólitos Sanguíneos com Instrumentos Portáteis 576

21E Instrumentos para a Medida do Potencial de Célula 577

Destaque 21-4 O Erro de Carga em Medidas Potenciométricas 577

Destaque 21-5 Medidas de Voltagem com Amplificadores Operacionais 579

21F Potenciometria Direta 580

21G Titulações Potenciométricas 586

21H Determinação Potenciométrica de Constantes de Equilíbrio 590

Capítulo 22 Eletrólise Completa: Eletrogravimetria e Coulometria 596

22A O Efeito da Corrente no Potencial da Célula 597

Destaque 22-1 Sobrevoltagem e Baterias de Chumbo/Ácido 604

- 22B A Seletividade dos Métodos Eletrolíticos 605
- 22C Métodos Eletrogravimétricos 606
- 22D Métodos Coulométricos 611
- Destaque 22-2** Titulação Coulométrica de Cloreto em Fluidos Biológicos 620

Capítulo 23 Voltametria 627

- 23A Sinais de Excitação 628
- 23B Voltametria de Varredura Linear 629
- Destaque 23-1** Instrumentos Voltamétricos Baseados em Amplificadores Operacionais 630
- 23C Métodos Voltamétricos e Polarográficos de Pulso 650
- 23D Voltametria Cíclica 655
- Destaque 23-2** Eletrodos Modificados 658
- 23E Métodos de Redissolução 659
- 23F Voltametria com Microeletrodos 663

PARTE V Análise Espectroquímica 667

Uma conversa com Gary M. Hieftje 668

Capítulo 24 Introdução aos Métodos Espectroquímicos 670

- 24A Propriedades da Radiação Eletromagnética 671
- 24B Interação da Radiação com a Matéria 674
- Destaque 24-1** A Espectroscopia e a Descoberta dos Elementos 677
- 24C Absorção da Radiação 678
- Destaque 24-2** Derivação da Lei de Beer 680
- Destaque 24-3** Por que uma Solução Vermelha é Vermelha? 685
- 24D Emissão de Radiação Eletromagnética 693

Capítulo 25 Instrumentos para a Espectrometria Óptica 704

- 25A Componentes dos Instrumentos 704
- Destaque 25-1** Fontes de Laser: Uma Luz Fantástica 708
- Destaque 25-2** Derivação da Equação 25-1 714
- Destaque 25-3** Construção de Redes 716
- Destaque 25-4** Derivação da Equação 25-2 719
- Destaque 25-5** Sinais, Ruído e Razão Sinal-Ruído 721
- Destaque 25-6** Medidas de Fotocorrentes com Amplificadores Operacionais 728
- 25B Fotômetros e Espectrofotômetros Ultravioleta/Visível 729
- 25C Espectrofotômetros Infravermelhos 733
- Destaque 25-7** Como Funciona um Espectrômetro com Transformada de Fourier? 735

Capítulo 26 Espectrometria de Absorção Molecular 743

- 26A Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível 743

- 26B Métodos Fotométricos e Espectrofotométricos Automatizados 764
- 26C Espectrofotometria de Absorção no Infravermelho 768

Destaque 26-1 Produção de um Espectro em um Espectrômetro FTIR 772

Capítulo 27 Espectroscopia de Fluorescência Molecular 782

- 27A Teoria da Fluorescência Molecular 782
- 27B Efeito da Concentração na Intensidade de Fluorescência 786
- 27C Instrumentos para Fluorescência 787
- 27D Aplicações dos Métodos de Fluorescência 788
- Destaque 27-1** Uso de Sondas Fluorescentes em Neurobiologia: Investigando a Mente Iluminada 789
- 27E Espectroscopia de Fosforescência Molecular 791
- 27F Métodos de Quimioluminescência 792

Capítulo 28 Espectroscopia Atômica 796

- 28A As Origens dos Espectros Atômicos 797
- 28B Produção de Átomos e Íons 800
- 28C Espectrometria de Emissão Atômica 810
- 28D Espectrometria de Absorção Atômica 814
- Destaque 28-1** Determinação de Mercúrio por Espectroscopia de Absorção Atômica de Vapor Frio 821
- 28E Espectrometria de Fluorescência Atômica 823
- 28F Espectrometria de Massas Atômicas 824

PARTE VI Cinética e Separações 831

Uma conversa com Isiah M. Warner 832

Capítulo 29 Métodos Cinéticos de Análise 834

- 29A Velocidade das Reações Químicas 835
- Destaque 29-1** Enzimas 841
- 29B Determinação da Velocidade de Reação 848
- Destaque 29-2** Reações Rápidas e Mistura Seguida por Interrupção de Fluxo 848
- 29C Aplicações dos Métodos Cinéticos 855
- Destaque 29-3** Determinação Enzimática de Uréia 856

Capítulo 30 Introdução às Separações Analíticas 862

- 30A Separação por Precipitação 863
- 30B Separações de Espécies por Destilação 867
- 30C Separação por Extração 867
- Destaque 30-1** Derivação da Equação 30-3 868
- 30D Separação de Íons por Troca Iônica 872
- Destaque 30-2** Tratamento de Água de Uso Doméstico 874
- 30E Separações Cromatográficas 875
- Destaque 30-3** Qual é a Origem dos Termos Prato e Altura de Prato? 883
- Destaque 30-4** Derivação da Equação 30-24 885

| | | |
|----------------------|--|------------|
| Capítulo 31 | Cromatografia Gasosa | 899 |
| 31A | Instrumentos para a Cromatografia Gás-Líquido | 900 |
| 31B | Colunas de Cromatografia Gasosa e Fases Estacionárias | 909 |
| 31C | Aplicações da Cromatografia Gás-Líquido | 914 |
| Destaque 31-1 | Uso da CG-MS na Identificação de um Metabólito de um Medicamento no Sangue | 916 |
| Destaque 31-2 | Cromatografia Gasosa de Alta Velocidade | 919 |
| 31D | Cromatografia Gás-Sólido | 920 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| Capítulo 32 | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência | 924 |
| 32A | Instrumentação | 925 |
| Destaque 32-1 | Cromatografia Líquida (CL)/ Espectrometria de Massas (MS) e CL-MS-MS | 931 |
| 32B | Cromatografia de Alta Eficiência por Partição | 933 |
| 32C | Cromatografia de Alta Eficiência por Adsorção | 936 |
| 32D | Cromatografia por Troca Iônica | 937 |
| 32E | Cromatografia por Exclusão por Tamanho | 939 |
| Destaque 32-2 | <i>Buckyballs</i> : A Separação Cromatográfica de Fullerenos | 940 |
| 32F | Cromatografia por Afinidade | 942 |
| 32G | Cromatografia Quiral | 942 |
| 32H | Comparação entre a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e a Cromatografia Gasosa | 943 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| Capítulo 33 | Outros Métodos de Separação | 946 |
| 33A | Cromatografia Supercrítica | 946 |
| 33B | Cromatografia Planar | 950 |
| 33C | Eletroforese Capilar | 953 |
| Destaque 33-1 | Arranjo de Eletroforese Capilar para o Sequenciamento de DNA | 959 |
| 33D | Eletrocromatografia Capilar | 960 |
| 33E | Fracionamento por Campo e Fluxo | 963 |

PARTE VII Aspectos Práticos da Análise Química 969

Uma conversa com Julie Leary 970

| | | |
|--------------------|----------------------------------|------------|
| Capítulo 34 | Análise de Amostras Reais | 972 |
| 34A | Amostras Reais | 972 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 34B | A Escolha do Método Analítico | 974 |
| 34C | Exatidão na Análise de Materiais Complexos | 979 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Capítulo 35 | Preparação de Amostras para Análise | 982 |
| 35A | Preparação de Amostras de Laboratório | 982 |
| 35B | Umidade em Amostras | 984 |
| 35C | Determinação de Água em Amostras | 987 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Capítulo 36 | Decomposição e Dissolução da Amostra | 989 |
| 36A | Fontes de Erros na Decomposição e Dissolução | 990 |
| 36B | Decomposição de Amostras com Ácidos Inorgânicos em Frascos Abertos | 990 |
| 36C | Decomposições por Microondas | 992 |
| 36D | Métodos de Combustão para a Decomposição de Amostras Orgânicas | 995 |
| 36E | Decomposição de Materiais Inorgânicos por Fundentes | 996 |

Glossário G-1

| | | |
|-------------------|--|------|
| APÊNDICE 1 | A Literatura da Química Analítica | A-1 |
| APÊNDICE 2 | Constantes dos Produtos de Solubilidade a 25 °C | A-6 |
| APÊNDICE 3 | Constantes de Dissociação de Ácidos a 25 °C | A-8 |
| APÊNDICE 4 | Constantes de Formação a 25 °C | A-10 |
| APÊNDICE 5 | Potenciais de Eletrodo Padrão e Formais | A-12 |
| APÊNDICE 6 | Uso de Números Exponenciais e Logaritmos | A-15 |
| APÊNDICE 7 | Cálculos Volumétricos Usando Normalidade e Peso Equivalente | A-19 |
| APÊNDICE 8 | Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções Padrão de Alguns Elementos Comuns | A-26 |
| APÊNDICE 9 | Derivação das Equações de Propagação de Erros | A-28 |

Respostas às Questões e aos Problemas Seleccionados A-33

Índice I-1

PREFÁCIO

F*undamentos de Química Analítica* é um livro-texto planejado primeiramente para uma disciplina do curso de Química de um ou dois semestres. Esta edição traz muitas aplicações em biologia, medicina, ciência dos materiais, ecologia, ciência forense e outras áreas correlatas. O uso generalizado de computadores com propósitos educacionais nos levou a incorporar muitas aplicações de planilhas eletrônicas, exemplos e exercícios. Há, também, inúmeros tópicos atuais, como espectrometria de absorção atômica e de massas, fracionamento por campo e fluxo e cromatografia quiral. Revisamos inúmeros tratamentos desatualizados para incorporar instrumentação e técnicas modernas. Reconhecemos que as disciplinas de química analítica variam de instituição para instituição, que dependem da infra-estrutura disponível, do tempo dedicado à química analítica no currículo de química e da iniciativa dos professores. Portanto, planejamos esta edição de *Fundamentos de Química Analítica* de maneira que os professores possam utilizar o conteúdo para suprir suas necessidades e para que os estudantes possam encontrar materiais em diferentes níveis, em descrições, ilustrações e em destaques motivadores.

Objetivos

Nosso objetivo principal neste livro é fornecer um fundamento completo dos princípios da química que são particularmente importantes para a química analítica. Em segundo lugar, queremos que os estudantes desenvolvam um apreço pela difícil tarefa de julgar a exatidão e a precisão de dados experimentais e de mostrar como esses julgamentos podem ser aprimorados pela aplicação de métodos estatísticos. Nosso terceiro propósito é introduzir uma ampla gama de técnicas que sejam úteis na química analítica moderna. Mais do que isso, nossa esperança é que com o auxílio deste livro os estudantes possam desenvolver as habilidades necessárias para resolver problemas analíticos quantitativos, particularmente com a ajuda de planilhas eletrônicas, que são atualmente acessíveis. Finalmente, pretendemos transmitir alguns conhecimentos laboratoriais que darão aos estudantes confiança em sua habilidade de obter dados analíticos de alta qualidade.

Abrangência e Organização

O material deste livro abrange tanto os aspectos fundamentais quanto os práticos da análise química. Dessa forma, os leitores poderão observar que organizamos esta edição de uma maneira diferente. Particularmente, dispomos os capítulos em partes que agrupam tópicos correlatos. Existem sete partes principais que sucedem a breve introdução do Capítulo 1.

- A **Parte I** cobre as ferramentas da química analítica e engloba sete capítulos. O Capítulo 2 discute os produtos químicos e os equipamentos utilizados no laboratório de analítica, incluindo muitas fotografias de operações analíticas. O Capítulo 3, intitulado “Utilização de Planilhas de Cálculo em Química Analítica”, corresponde a uma introdução tutorial ao uso de planilhas eletrônicas em química analítica. O Capítulo 4 revisa os cálculos básicos da química analítica, incluindo expressões de concentração e relações estequiométricas. Os Capítulos 5, 6 e 7 apresentam os tópicos em estatística e a análise de dados, que são importantes na química analítica e incorporam o uso extensivo de cálculos com planilhas eletrônicas. A Análise de Variância, ANOVA, é o novo tópico incluído no Capítulo 7. O Capítulo 8, denominado “Amostragem, Padronização e Calibração”, além de consolidar a cobertura de tópicos, como amostragem, manuseio de amostras, padrões internos e externos e adição de padrão, inclui uma nova cobertura sobre calibração e padronização.
- A **Parte II** apresenta os princípios e aplicações de sistemas em equilíbrio químico na análise quantitativa. O Capítulo 9 abrange os fundamentos dos equilíbrios químicos. O Capítulo 10 discute os efeitos de eletrólitos em sistemas em equilíbrio. Uma abordagem sistemática para resolver problemas de equilíbrio em sistemas complexos é o assunto do Capítulo 11.

- A **Parte III** contempla vários capítulos que tratam da química analítica gravimétrica e volumétrica clássica. O Capítulo 12 envolve a análise gravimétrica. Nos Capítulos 13 a 17 consideramos a teoria e a prática dos métodos titulométricos de análise, incluindo as titulações ácido-base, as titulações de precipitação e as titulações complexométricas. Nesses capítulos, a abordagem sistemática no estudo do equilíbrio e do uso de planilhas eletrônicas nos cálculos é muito útil.
- A **Parte IV** é dedicada aos métodos eletroquímicos. Após uma introdução à eletroquímica, no Capítulo 18, o Capítulo 19 descreve os inúmeros empregos dos potenciais de eletrodo. As titulações de oxidação/redução são o tema do Capítulo 20, enquanto o Capítulo 21 apresenta o uso de métodos potenciométricos na obtenção de concentrações de espécies moleculares e iônicas. O Capítulo 22 considera os métodos eletrolíticos quantitativos, como eletrogravimetria e coulometria, ao passo que o Capítulo 23 discute os métodos voltamétricos, incluindo voltametria de varredura linear e voltametria cíclica, voltametria de redissolução anódica e polarografia.
- A **Parte V** contempla os métodos espectroscópicos de análise. Um material básico sobre a natureza da luz e sua interação com a matéria é apresentado no Capítulo 24. Instrumentos espectroscópicos e seus componentes são descritos no Capítulo 25. As várias aplicações dos métodos espectrométricos de absorção molecular são mostradas com algum detalhe no Capítulo 26, enquanto o Capítulo 27 é dedicado à espectroscopia de fluorescência molecular. O Capítulo 28 discute os vários métodos espectrométricos atômicos, incluindo espectrometria de massa atômica, espectrometria de emissão em plasma e espectroscopia de absorção atômica.
- A **Parte VI** engloba cinco capítulos que tratam de cinética e separações analíticas. Os métodos cinéticos de análises são abordados no Capítulo 29. O Capítulo 30 introduz as separações analíticas, incluindo os vários métodos cromatográficos. O Capítulo 31 discute a cromatografia gasosa, ao passo que a cromatografia líquida de alta eficiência é apresentada no Capítulo 32. O capítulo final dessa seção, Capítulo 33, chamado “Outros Métodos de Separação”, inclui uma abordagem da cromatografia em fluido supercrítico, eletroforese capilar e fracionamento por campo e fluxo.
- A **Parte VII** final consiste em quatro capítulos que tratam dos aspectos práticos da química analítica. As amostras reais são consideradas e comparadas com amostras ideais no Capítulo 34. Os métodos de preparo de amostras são discutidos no Capítulo 35, enquanto as técnicas de decomposição e dissolução de amostras são abordadas no Capítulo 36. O Capítulo 37 fornece procedimentos detalhados para 57 experimentos de laboratório, abordando muitos dos princípios e aplicações discutidos nos capítulos anteriores. Este capítulo estará disponível apenas na forma de um arquivo PDF do Adobe Acrobat[®] na página do livro, em nosso *site* <http://cengage.com.br>.¹

Flexibilidade

Como o livro é dividido em partes, é possível ter uma boa flexibilidade na utilização do material. Muitas dessas partes podem ser consideradas de forma independente ou ainda abordadas em uma ordem diferente. Por exemplo, alguns professores podem querer cobrir os métodos espectroscópicos anteriormente aos métodos eletroquímicos ou ainda os métodos de separação antes dos espectroscópicos.

Importante

Esta edição incorpora muitos destaques e métodos que pretendem aumentar a experiência de aprendizagem do estudante e que fornecem uma ferramenta versátil para o instrutor.

Nível Matemático. Geralmente, os princípios da análise química desenvolvidos aqui são baseados em álgebra de nível universitário. Alguns dos conceitos apresentados requerem cálculo diferencial e integral básico.

Exemplos. Um grande número de exemplos serve de ajuda na compreensão dos conceitos em química analítica. Mantivemos a prática de incluir unidades nos cálculos e usar o método de análise dimensional para verificar sua exatidão. Os exemplos também são modelos para a resolução de problemas encontrados ao final da maioria dos capítulos. Muitos deles utilizam cálculos com planilhas eletrônicas, como descrito a seguir.

Novo! Cálculos com Planilhas Eletrônicas. Em todo o livro introduzimos planilhas para a resolução de problemas, análises gráficas e inúmeras outras aplicações. O Microsoft[®] Excel² foi adotado como referência para esses

¹NE: Os *links* apresentados nesta edição são referenciais, não sendo de responsabilidade da Editora sua atualização ou eventual alteração. Os demais materiais complementares também estão disponibilizados, em inglês, neste *site*.

²NRT: Sempre que possível, empregou-se, neste livro, as funções e os comandos do Excel em sua versão para o português.

cálculos, mas os professores podem adaptar os problemas rapidamente para outros programas. Vários capítulos contêm discussões tutoriais sobre como introduzir os valores, as fórmulas e sobre como estruturar as funções. Tentamos documentar cada planilha individualmente com as fórmulas e os dados de entrada.

Questões e Problemas. Um amplo conjunto de questões e problemas foi incluído ao final da maioria dos capítulos. As respostas para aproximadamente metade dos problemas são fornecidas no final do livro. Muitos dos problemas são solucionados com a utilização de planilhas eletrônicas. Esses problemas são identificados por um ícone de uma planilha colocado à margem deles.

Novo! Problemas Desafiadores. A maior parte dos capítulos apresenta um problema desafiador ao final das questões e problemas habituais. Esses problemas têm a intenção de ser abertos, do tipo encontrado em pesquisa, sendo mais instigantes que o normal. Podem consistir em múltiplas etapas, envolvendo ainda pesquisa na literatura ou em *sites* para mais informações. Esperamos que esses problemas desafiadores estimulem discussões, estendendo os tópicos dos capítulos para novas áreas. Encorajamos os professores a utilizá-los de forma inovadora, como projetos em grupo, estudos dirigidos e discussões de estudo de casos.

Destaques. Uma série de Destaques presentes em quadros assinalados é encontrada em todo o livro. Esses textos contêm aplicações interessantes da química analítica no mundo moderno, derivação de equações, explicações sobre os aspectos teóricos mais difíceis ou ainda notas históricas. Os exemplos incluem o Bafômetro (Capítulo 7), Antioxidantes (Capítulo 20), Espectroscopia com Transformada de Fourier (Capítulo 25), CL-MS e CL-MS-MS (Capítulo 32) e Eletroforese Capilar no Sequenciamento de DNA (Capítulo 33).

Ilustrações e Fotos. Acreditamos que fotografias, desenhos, ilustrações e outros tipos de recursos visuais auxiliem enormemente o processo de aprendizagem. Assim sendo, incluímos um material visual novo e atualizado para auxiliar o estudante. As fotografias foram tiradas exclusivamente para este livro pelo renomado fotógrafo químico Charles Winters, com o objetivo de ilustrar conceitos, equipamentos e procedimentos que são difíceis de ser representados por desenhos.

Legendas Amplas de Figuras. Quando conveniente, tentamos fazer as legendas das figuras bastante descritivas para que sua leitura represente um segundo nível de explanação para muitos dos conceitos. Em alguns casos, as figuras falam por si próprias, como aquelas publicadas na revista *Scientific American*.

Novo! Entrevistas. Cada parte se inicia com uma entrevista de um cientista analítico de destaque: Dick Zare (Stanford University), Sylvia Daunert (University of Kentucky), Larry Faulkner (University of Texas), Allen Bard (University of Texas), Gary Hieftje (Indiana University), Isiah Warner (Louisiana State University) e Julie Leary (University of California, em Berkeley). As entrevistas são compostas por seções de perguntas e respostas informais planejadas para dar informações acerca dos cientistas e de suas formações, os motivos pelos quais optaram pela química analítica, suas idéias sobre a importância do campo, suas áreas de pesquisa e outros assuntos interessantes. Espera-se que essas entrevistas aumentem o interesse nos assuntos, personalizando alguns dos temas abordados.

Novo! Exercícios na Web. Ao final da maioria dos capítulos incluímos um breve trabalho de pesquisa pela *Web*. Nesse ponto, solicitamos ao estudante que colete informações na *Web*, visitando *sites* de fabricantes de equipamentos ou resolvendo problemas analíticos. Esses exercícios de pesquisa pela *Web* e os *links* apresentados foram concebidos para estimular o interesse do estudante em explorar as informações disponíveis na rede mundial de computadores.³

Glossário. O Glossário no fim do livro define os termos, as frases, as técnicas e as operações mais importantes aqui utilizadas. Tem por objetivo dar aos estudantes um acesso rápido aos significados, sem a necessidade de pesquisa no livro-texto.

Apêndices. Os Apêndices incluem um guia atualizado para a literatura em química analítica, tabelas de constantes químicas, potenciais de eletrodo e compostos químicos recomendados para a preparação de materiais padrões; seções sobre uso de logaritmos e notação exponencial e sobre normalidade e equivalente (termos que não são empregados no livro); e a derivação de equações de propagação de erros. As últimas páginas do caderno colorido contêm um quadro dos indicadores químicos, uma tabela de massas molares de compostos de especial interesse em química analítica, uma tabela internacional de massas atômicas e uma tabela periódica.

Mudanças Nesta Edição

Os leitores poderão observar que esta edição traz inúmeras alterações no seu conteúdo, bem como no seu estilo e formato.

Conteúdo. Várias modificações foram feitas para fortalecer o livro.

- Novas e excitantes aberturas no início dos capítulos fornecem um exemplo relevante de um dos tópicos apresentados. Os exemplos incluem estalagmites e estalactites como ilustrações de um processo em equilíbrio (Capítulo 9), os efeitos da chuva ácida (Capítulo 16) e as propriedades de redução/oxidação da clorofila (Capítulo 19).
- Muitos capítulos foram reforçados pela inclusão de exemplos com planilhas, aplicações e problemas. O Capítulo 3 apresenta um tutorial na construção e uso de planilhas eletrônicas.
- Os capítulos sobre estatística (Capítulos 5-7) foram atualizados e colocados em conformidade com a terminologia da estatística moderna. A Análise de Variância (ANOVA) foi incluída no Capítulo 7. A ANOVA é fácil de ser executada com planilhas eletrônicas modernas, além de ser muito útil na resolução de problemas analíticos.
- O Capítulo 8 consolida o material sobre a amostragem e integra outro sobre a calibração e a padronização. Os métodos, como padrões externos, padrões internos e adição de padrão, complementam este capítulo e suas vantagens e desvantagens são discutidas.
- O capítulo sobre titulação de precipitação foi eliminado e parte do material foi incluída no Capítulo 13, referente a métodos titulométricos.
- Os Capítulos 18, 19, 20 e 21, sobre células eletroquímicas e potenciais de célula, foram extensivamente revisados para elucidar a discussão e introduzir a energia livre dos processos de célula. O Capítulo 23 foi alterado para diminuir a ênfase em polarografia clássica. Atualmente, inclui uma discussão sobre a voltametria cíclica.
- O Capítulo 28 desta edição trata da espectrometria de massas atômicas, incluindo espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. A fotometria de chama foi menos enfatizada.
- Na Parte VI, o Capítulo 30 é agora uma introdução geral às separações. Inclui extração com solvente e métodos de precipitação, uma introdução à cromatografia e uma nova seção sobre extração em fase sólida. O Capítulo 31 contém um novo material sobre espectrometria de massas moleculares e cromatografia gasosa-espectrometria de massas. O Capítulo 32 compreende novas seções sobre cromatografia de afinidade e cromatografia quiral. Uma seção sobre CL-EM foi incluída. O Capítulo 33, intitulado “Outros Métodos de Separação”, também foi acrescentado. Ele introduz a eletroforese capilar e o fracionamento por campo e fluxo.
- **Estilo e Formato.** Para tornar o texto mais legível e agradável ao estudante, continuamos a modificar o estilo e o formato.
- Tentamos utilizar sentenças mais curtas, voz mais ativa e um estilo de redação mais coloquial em cada capítulo.
- As legendas mais descritivas de figuras são empregadas, quando apropriadas, para permitir ao estudante a compreensão da figura e de seu significado sem a necessidade de alternância entre o texto e a legenda.
- Os modelos moleculares são abundantemente utilizados na maioria dos capítulos para estimular o interesse pela beleza das estruturas moleculares e para reforçar os conceitos estruturais e a química descritiva apresentada na química geral e em disciplinas mais avançadas.
- As fotografias, tiradas especificamente para este texto, são utilizadas quando apropriadas, para ilustrar técnicas, aparelhos e operações importantes.
- As notas escritas nas margens são amplamente usadas para enfatizar os conceitos discutidos recentemente ou para reforçar as informações relevantes.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer os comentários e sugestões de muitos colaboradores que criticaram a redação da edição anterior ou que avaliaram esta obra em diversos estágios.

Joseph Aldstadt
University of Wisconsin, Milwaukee

Stephen Brown
University of Delaware

James Burlitch
Cornell University

Michael DeGrandpre
University of Montana

Simon Garrett
Michigan State University

Carol Lasko
Humboldt State University

Tingyu Li
Vanderbilt University

Joseph Maloy
Seton Hall University

Howard Lee McLean
Rose-Hulman Institute of Technology

Frederick Northrup
Northwestern University

Peter Palmer
San Francisco State University

Reginald Penner
University of California, Irvine

Jeanette Rice
Georgia Southern University

Alexander Scheeline
University of Illinois, Urbana-Champaign

James Schenk
Washington State University

Maria Schroeder
United States Naval Academy

Manuel Soriaga
Texas A&M University

Keith Stevenson
University of Texas

Larry Taylor
Virginia Technical Institute

Robert Thompson
Oberlin College

Richard Vachet
University of Massachusetts

Joseph Wang
New Mexico University

Em especial, agradecemos a atenção do Professor David Zellmer, da California State University, em Fresno, que revisou vários capítulos e examinou com rigor todo o manuscrito. Além disso, agradecemos os comentários e as sugestões do Professor Gary Kinsel, da University of Texas, em Arlington, e do Professor Scott Van Bramer, da Widener University, que verificou todas as resoluções dos problemas, e ao Professor Bill Vining, da University of Massachusetts, e tivemos a felicidade de ter trabalhado com Charles D. Winters, que contribuiu com muitas das novas fotos do texto e do encarte colorido.

Nossa equipe de redação contou com os serviços de uma bibliotecária eficiente, Srta. Maggie Johnson. Ela nos auxiliou de várias maneiras na produção deste livro, incluindo a verificação de referências, realizando buscas na literatura e fornecendo informações básicas para muitos dos Destaques. Agradecemos sua competência, entusiasmo e bom humor.

Somos gratos a muitas pessoas, incluindo o editor sênior de Desenvolvimento Sandi Kiselica, que realizou um excelente trabalho na organização deste projeto, mantendo a sua continuidade e fazendo comentários e sugestões muito importantes. Bonnie Boehme, da Nesbitt Graphics, é simplesmente o melhor editor que tivemos. Seu olhar aguçado e sua perfeita habilidade editorial muito contribuíram para a qualidade do texto. Alyssa White realizou um trabalho excelente coordenando os materiais de apoio e Jane Sanders, nossa pesquisadora fotográfica, mostrou estilo e bom humor ao lidar com as várias tarefas associadas com a aquisição de inúmeras fotos para o livro.

Douglas A. Skoog
Donald M. West
F. James Holler
Stanley R. Crouch

CAPÍTULO 1

A Natureza da Química Analítica

A química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de idéias e métodos poderosos que são úteis em todos os campos da ciência e medicina.

Um fato excitante que ilustra o potencial e a relevância da química analítica ocorreu em 4 de julho de 1997, quando a nave espacial *Pathfinder* quicou várias vezes até estacionar no *Ares Vallis*, em Marte, e liberou o robô *Sojourner* de seu corpo tetraédrico para a superfície marciana. O mundo ficou fascinado pela missão *Pathfinder*. Como resultado, inúmeros *sites* que acompanhavam a missão ficaram congestionados pelos milhões de navegadores da rede mundial de computadores que monitoravam com atenção os progressos do minúsculo jipe *Sojourner* em sua busca por informações relacionadas com a natureza do planeta vermelho. O experimento-chave do *Sojourner* utilizou o APXS, ou espectrômetro de raios X por prótons alfa, que combina três técnicas instrumentais avançadas, a espectroscopia retrodispersiva de Rutherford, espectroscopia de emissão de prótons e fluorescência de raios X. Os dados de APXS foram coletados pela *Pathfinder* e transmitidos para a Terra para análise posterior, visando determinar a identidade e concentração da maioria dos elementos da tabela periódica.¹ A determinação da composição elementar das rochas marcianas permitiu que geólogos as identificassem e comparassem com rochas terrestres. A missão *Pathfinder* é um exemplo excelente que ilustra uma aplicação da química analítica a problemas práticos. Os experimentos realizados pela nave espacial e os dados gerados pela missão também ilustram como a química analítica recorre à ciência e à tecnologia por meio de disciplinas amplamente diversificadas, como a física nuclear e a química, para identificar e determinar as quantidades relativas das substâncias em amostras de matéria.

O exemplo da *Pathfinder* demonstra que ambas as informações quantitativas e qualitativas são requeridas em uma análise. A **análise qualitativa** estabelece a identidade química das espécies presentes em uma amostra. A **análise quantitativa** determina as quantidades relativas das espécies, ou **analitos**, em termos numéricos. Os dados do espectrômetro APXS do *Sojourner* contêm ambos os tipos de informação. Observe que a separação química dos vários elementos contidos nas rochas foi desnecessária no experimento de APXS. Frequentemente, uma etapa de separação é parte necessária do processo analítico. Como veremos, a análise qualitativa é muitas vezes uma parte integral da etapa de separação e a determinação da identidade dos analitos

A **análise qualitativa** revela a *identidade* dos elementos e compostos de uma amostra.

A **análise quantitativa** indica a *quantidade* de cada substância presente em uma amostra.

Os **analitos** são os componentes de uma amostra a ser determinados.

¹Para informações detalhadas sobre a instrumentação APXS contida no *Sojourner*, vá ao endereço <http://www.cengage.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, localize a seção Capítulo 1 e encontre os *links* para a descrição geral do pacote de instrumentos do *Sojourner*, um artigo que descreve em detalhes a operação do instrumento APXS e os resultados das análises elementares de várias rochas marcianas.

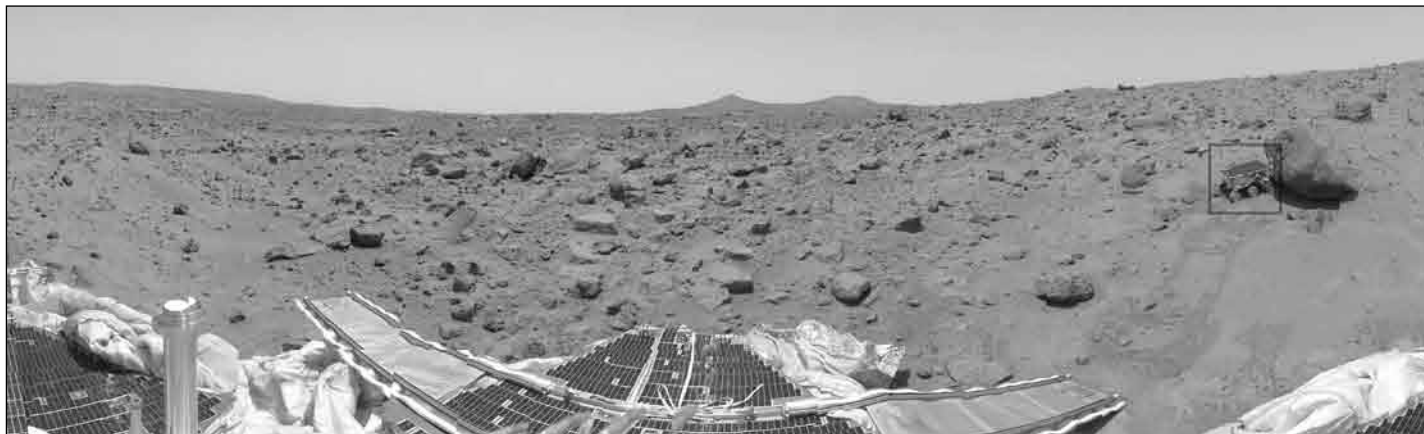
constitui-se em um auxílio essencial para a análise quantitativa. Neste livro, vamos explorar os métodos quantitativos de análise, os métodos de separação e os princípios que regem suas operações.

1A O PAPEL DA QUÍMICA ANALÍTICA

A química analítica é empregada na indústria, na medicina e em todas as outras ciências. Considere alguns exemplos. As concentrações de oxigênio e de dióxido de carbono são determinadas em milhões de amostras de sangue diariamente e usadas para diagnosticar e tratar doenças. As quantidades de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono presentes nos gases de descarga veiculares são determinadas para se avaliar a eficiência dos dispositivos de controle da poluição do ar. As medidas quantitativas de cálcio iônico no soro sanguíneo ajudam no diagnóstico de doenças da tireóide em seres humanos. A determinação quantitativa de nitrogênio em alimentos indica o seu valor protéico e, desta forma, o seu valor nutricional. A análise do aço durante sua produção permite o ajuste nas concentrações de elementos, como o carbono, níquel e cromo, para que se possa atingir a resistência física, a dureza, a resistência à corrosão e a flexibilidade desejadas. O teor de mercaptanas no gás de cozinha deve ser monitorado com frequência, para garantir que este tenha um odor ruim a fim de alertar a ocorrência de vazamentos. Os fazendeiros planejam a programação da fertilização e a irrigação para satisfazer as necessidades das plantas, durante a estação de crescimento, que são avaliadas a partir de análises quantitativas nas plantas e nos solos nos quais elas crescem.

As medidas analíticas quantitativas também desempenham um papel fundamental em muitas áreas de pesquisa na química, bioquímica, biologia, geologia, física e outras áreas da ciência. Por exemplo, determinações quantitativas dos íons potássio, cálcio e sódio em fluidos biológicos de animais permitem aos fisiologistas estudar o papel desses íons na condução de sinais nervosos, assim como na contração e no relaxamento muscular. Os químicos solucionam os mecanismos de reações químicas por meio de estudos da velocidade de reação. A velocidade de consumo de reagentes ou de formação de produtos, em uma reação química, pode ser calculada a partir de medidas quantitativas feitas em intervalos de tempo iguais. Os cientistas de materiais confiam muito nas análises quantitativas de germânio e silício cristalinos em seus estudos sobre dispositivos semicondutores. As impurezas presentes nesses dispositivos estão na faixa de concentração de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-9}\%$. Os arqueólogos identificam a fonte de vidros vulcânicos (obsidiana) pelas medidas de concentração de elementos minoritários em amostras de vários locais. Esse conhecimento torna possível rastrear as rotas de comércio pré-históricas de ferramentas e armas confeccionadas a partir da obsidiana.

Muitos químicos, bioquímicos e químicos medicinais despendem bastante tempo no laboratório reunindo informações quantitativas sobre sistemas que são importantes e interessantes para eles. O papel central da química analítica nessa área do conhecimento, assim como em outras, está ilustrado na Figura 1-1. Todos os ramos da química baseiam-se nas idéias e nas técnicas da química analítica. A química analítica tem uma



função similar em relação a muitas outras áreas do conhecimento listadas no diagrama. A química é frequentemente denominada *a ciência central*; sua posição superior central e a posição central da química analítica na figura enfatizam essa importância. A natureza interdisciplinar da análise química a torna uma ferramenta vital em laboratórios médicos, industriais, governamentais e acadêmicos em todo o mundo.

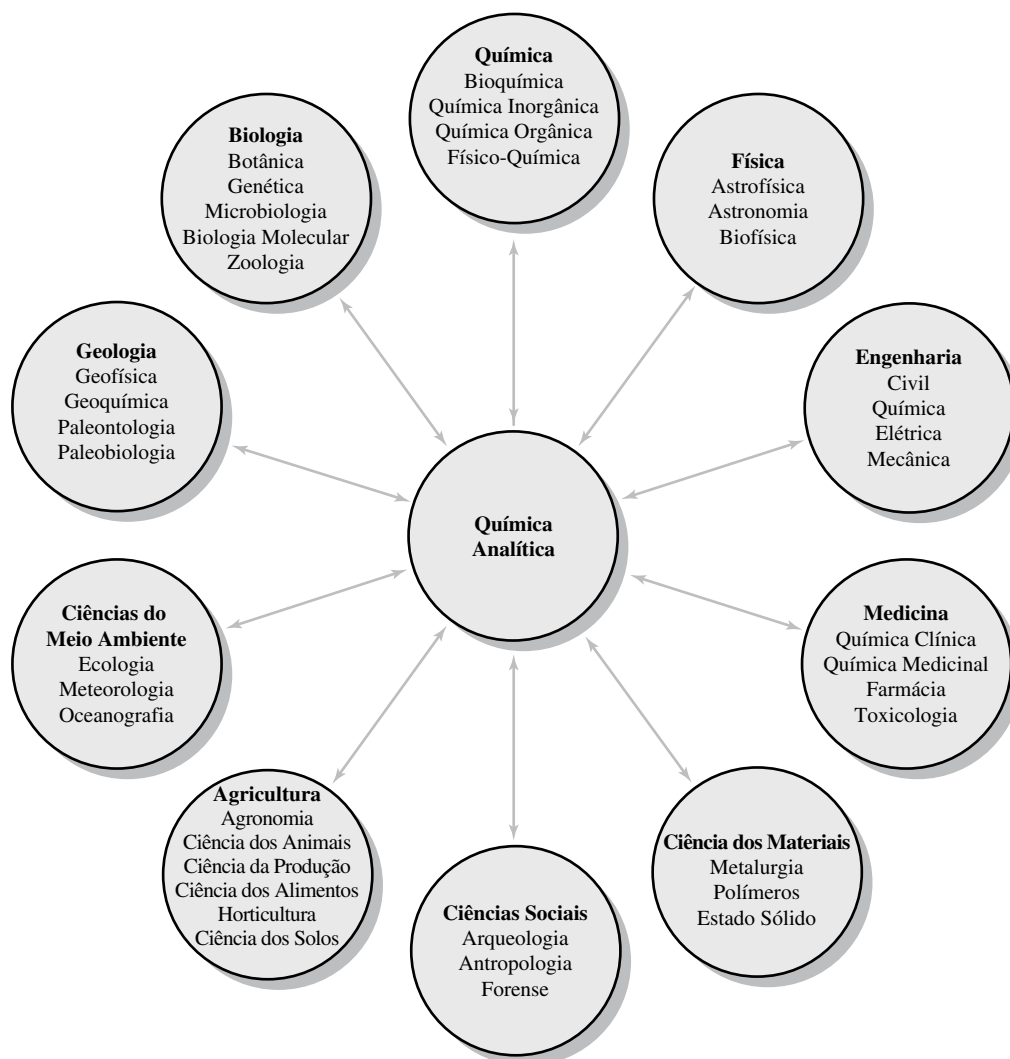
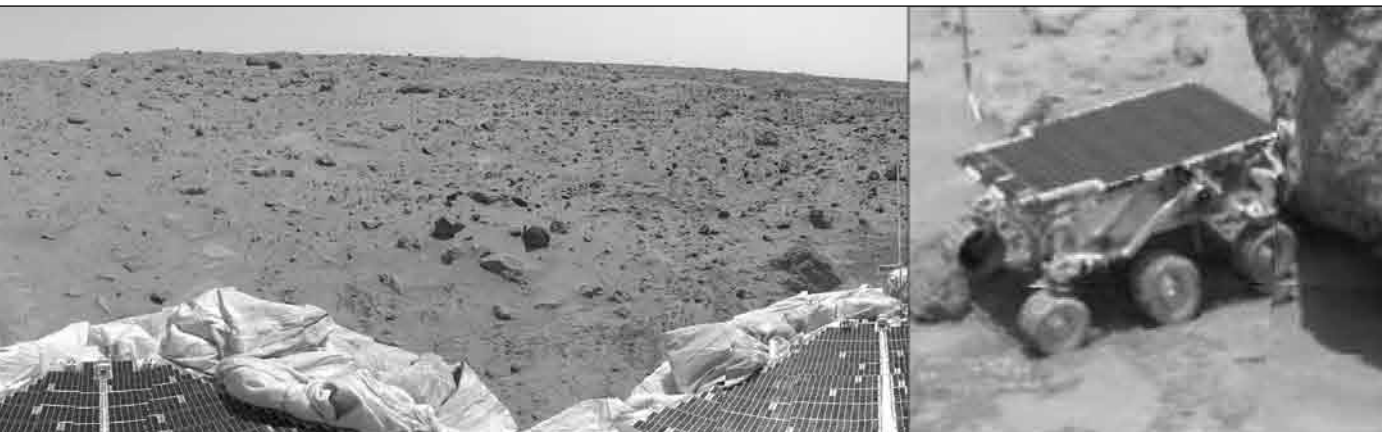


Figura 1-1 Relações entre a química analítica, outras áreas da química e outras ciências. A localização central da química analítica no diagrama representa sua importância e a abrangência de sua interação com muitas outras disciplinas.



Solo de Marte. Cortesia da NASA

1B MÉTODOS ANALÍTICOS QUANTITATIVOS

Calculamos os resultados de uma análise quantitativa típica, a partir de duas medidas. Uma delas é a massa ou o volume de uma amostra que está sendo analisada. A outra é a medida de alguma grandeza que é proporcional à quantidade do analito presente na amostra, como massa, volume, intensidade de luz ou carga elétrica. Geralmente essa segunda medida completa a análise, e classificamos os métodos analíticos de acordo com a natureza dessa medida final. Os **métodos gravimétricos** determinam a massa do analito ou de algum composto quimicamente a ele relacionado. Em um **método volumétrico**, mede-se o volume da solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito presente. Os **métodos eletroanalíticos** envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica. Os **métodos espectroscópicos** baseiam-se na medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito. Finalmente, um grupo de métodos variados inclui a medida de grandezas, como razão massa-carga de moléculas por espectrometria de massas, velocidade de decaimento radiativo, calor de reação, condutividade térmica de amostras, atividade óptica e índice de refração.

1C UMA ANÁLISE QUANTITATIVA TÍPICA

Uma análise quantitativa típica envolve uma sequência de etapas, mostrada no fluxograma da Figura 1-2. Em alguns casos, uma ou mais dessas etapas podem ser omitidas. Por exemplo, se a amostra for líquida, podemos evitar a etapa de dissolução. Os primeiros 29 capítulos deste livro focalizam as três últimas etapas descritas na Figura 1-2.

Na etapa de determinação, medimos uma das propriedades mencionadas na Seção 1B. Na etapa de cálculo, encontramos a quantidade relativa do analito presente nas amostras. Na etapa final, avaliamos a qualidade dos resultados e estimamos sua confiabilidade.

Nos parágrafos que seguem, você vai encontrar uma breve visão geral sobre cada uma das nove etapas mostradas na Figura 1-2. Então, apresentaremos um estudo de caso para ilustrar essas etapas na resolução de um importante problema analítico prático. Os detalhes do estudo de caso prenunciam muitos dos métodos e idéias que você vai explorar em seus estudos envolvendo a química analítica.

1C-1 A Escolha do Método

A primeira etapa essencial de uma análise quantitativa é a seleção do método, como mostrado na Figura 1-2. Algumas vezes a escolha é difícil e requer experiência, assim como intuição. Uma das primeiras questões a ser considerada no processo de seleção é o nível de exatidão requerido. Infelizmente, a alta confiabilidade quase sempre requer grande investimento de tempo. Geralmente, o método selecionado representa um compromisso entre a exatidão requerida e o tempo e recursos disponíveis para a análise.

Uma segunda consideração relacionada com o fator econômico é o número de amostras que serão analisadas. Se existem muitas amostras, podemos nos dar o direito de gastar um tempo considerável em operações preliminares, como montando e calibrando instrumentos e equipamentos e preparando soluções-padrão. Se temos apenas uma única amostra, ou algumas poucas amostras, pode ser mais apropriado selecionar um procedimento que dispense ou minimize as etapas preliminares.

Finalmente, a complexidade e o número de componentes presentes da amostra sempre influenciam, de certa forma, a escolha do método.

1C-2 Obtenção da Amostra

Como ilustrado na Figura 1-2, a próxima etapa em uma análise quantitativa é a obtenção da amostra. Para gerar informações representativas, uma análise precisa ser realizada com uma amostra que tem a mesma composição do material do qual ela foi tomada. Quando o material é amplo e **heterogêneo**, grande esforço

Visite a página deste livro na
Cengage Learning Brasil e
conheça também todo o nosso
catálogo



FUNDAMENTOS DE Química Analítica

Tradução da 8ª edição norte-americana

Este livro aborda aspectos tanto fundamentais quanto práticos da análise química. Seu maior objetivo é fornecer um fundamento completo dos princípios da química que são particularmente importantes para a química analítica, a fim de que os alunos desenvolvam habilidades para a difícil tarefa de julgar a exatidão e a precisão de dados experimentais e de mostrar como esses julgamentos podem ser aprimorados pela aplicação de métodos estatísticos.

Assim, atentos à evolução contínua da química analítica, os autores incluíram nesta edição diversas aplicações em biologia, medicina, ciência dos materiais, ecologia, ciência forense e outras áreas correlatas. Há, ainda, inúmeros tópicos atuais, tais como espectrometria de absorção atômica e de massa molecular, fracionamento em fluxo tangencial e cromatografia quiral, além de uma revisão de muitos tratamentos do passado para incorporar instrumentação e técnicas modernas.

Aplicações

Destina-se à formação profissional e aos profissionais das áreas de Química, Engenharia Química, Engenharia de Alimentos, Bioquímica, Ciência dos Materiais e demais cursos que requerem formação sólida e abrangente em Química Analítica Clássica e Instrumental Básica.